ANÁLISIS DE FALLOS DE MEAs COMERCIALES PARA ELECTRÓLISIS PEM

Tejera G.[1], Suarez M.[1], Rivera G. [2], Faccio R[2], Silva J. [3], Pistón M.[3], Humana R.[4], Maffei H.[4], Luján L.[5], Correa G.[5], Díaz V.[1*] *e-mail: verodiaz@fing.edu.uy*

[1]GIIE, Instituto de Ingenieria Química, Facultad de Ingeniería, UdelaR, J. Herrera y Reissig 565, CP 11300, Montevideo, Uruguay.
[2] Área Física, DETEMA, Facultad de Química, Isidoro de María 1614, CP 11800, Montevideo, Uruguay.
[3] GATPREM, Analytical Chemistry, DEC, Facultad de Química, Universidad de la República, 11800 Montevideo, Uruguay.
[4] CREAS-CONICET, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNCA, Prado 366, 4700, San Fernando del Valle de Catamarca, Argentina.
[5] INFIQC-CONICET, –Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000, Córdoba, Argentina

La electrólisis de agua con membrana de intercambio de protones (PEM) es una tecnología clave para la producción de hidrógeno verde, aunque la durabilidad de los ensamblajes membrana-electrodo (MEA) continúa limitando su adopción. Este trabajo analiza dos fallos prematuros registrados durante la aplicación de un protocolo de degradación a MEAs comerciales basadas en membrana Tion5-W con capas catalíticas de negro de platino en una celda PEM de 25 cm² operada a 60 °C y presión atmosférica. Con el objetivo de caracterizar la degradación bajo operación galvanostática en etapas de 168 h, separadas por periodos de inactividad de 12 h, se realizaron dos experiencias basadas en el mismo protocolo experimental que incluye activación electroquímica, curvas de polarización, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), análisis químico del agua de recirculación y caracterización física post mortem de los componentes de la celda a través de EDXRF y DRX. Como se puede en observar en la Figura 1 a, la operación galvanostática produjo un aumento imprevisto del voltaje de celda y de la temperatura para ambos experimentos, seguido de una caída abrupta del voltaje compatible con un cortocircuito interno. En el segundo experimento se logró operar por un mayor periodo a través del aumento del caudal de agua, el uso de un reservorio de mayor volumen y una ventilación mejorada, aun así, se observó un fallo catastrófico. La EIS presentada en la Figura 1 b evidenció un incremento de la resistencia aparente de la celda y modificaciones en la respuesta de impedancia tras la operación. El análisis post mortem por EDXRF reveló una contaminación anómala por cobre y zinc en las MEAs, las placas de flujo y las capas porosas de transporte, con depósitos especialmente severos en el lado catódico de la segunda MEA, donde los contenidos relativos de Cu y Zn alcanzaron aproximadamente 59 % y 57 %, respectivamente. Los estudios por DRX confirmaron cristalográficamente la contaminación metálica. En el lado catódico de la segunda MEA, el refinamiento Rietveld identificó cuprita (Cu_2O, grupo espacial Pn-3m, a = 4.2726(3) Å) como fase mayoritaria (93,3 % en peso), acompañada de cobre metálico (4,1 %) y Pt residual (2,7 %), evidencia directa de un depósito masivo de cobre formado en condiciones reductoras y coherente con el ≈ 59 % de Cu medido por EDXRF. El zinc no generó reflexiones cristalinas detectables pese a su elevada señal por EDXRF, lo que indica depósitos amorfos o de baja cristalinidad. Las capas catalíticas restantes presentaron Pt fcc nanocristalino (Pt-black, tamaño de cristalita ≈ 8 a 10 nm por Scherrer) sin fases de cobre. El análisis químico del agua de recirculación confirmó la presencia de Cu y Zn tras ambos fallos. La cuantificación de fluoruro mediante electrodo de ión selectivo evidenció degradación de la membrana PFSA, con 1,1 mg L^{-1} en el Experimento 1 y 1,2 mg L^{-1} en el Experimento 2. Esto confirma una degradación química de la membrana, concurrente con la contaminación metálica y la formación localizada de cortocircuitos. El análisis por XRF de las juntas del circuito hidráulico mostró una composición rica en Cu y Zn, con Ni, Pb y Sn adicionales, consistente con latón plomado y un recubrimiento superficial de níquel. Esto señala la lixiviación de metales desde dichos accesorios, expuestos al agua ultrapura recirculante, como la fuente más probable de contaminación. Las especies metálicas transportadas se habrían depositado preferentemente en condiciones reductoras, sobre todo en el lado catódico de la MEA, favoreciendo depósitos conductores locales, heterogeneidades de corriente, puntos calientes, una mayor degradación química de la membrana, liberación de fluoruro y, finalmente, el fallo por cortocircuito interno.

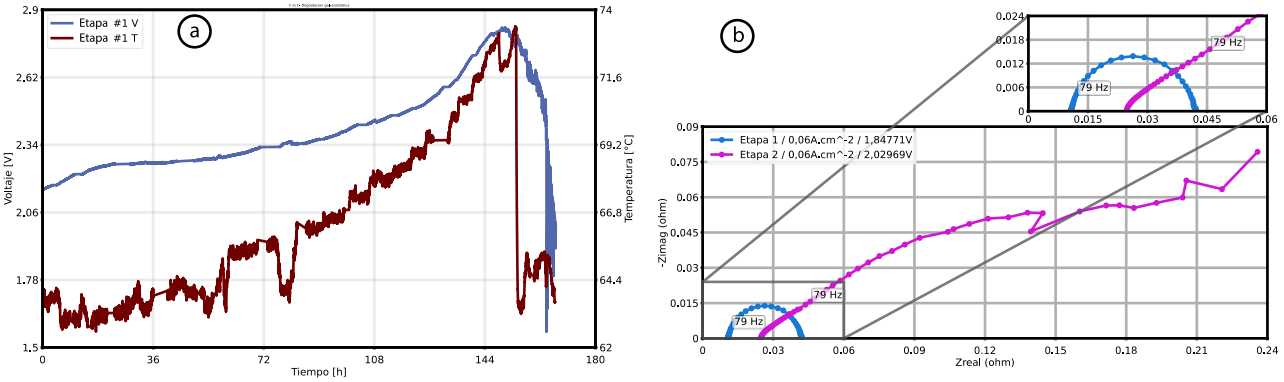


Figure 1. *a) Evolución del voltaje y temperatura de celda durante un periodo de operación galvanostática de 168 h a 19 A. b) Diagrama de Nyquist a 0,06 A.cm-2 para la etapa inicial y posterior a una semana de degradación.*

Agradecimientos:

Los autores agradecen el apoyo financiero de ANII, CSIC–Udelar y PEDECIBA. V.D., R.F., J.S. y M.P. son investigadores de PEDECIBA/Naciones Unidas.